

**No English title available.**

Patent  
Number: ☐ [FR2741798](#)

Publication  
date: 1997-06-06

Inventor(s): SAMAIN HENRI

Applicant(s): OREAL (FR)

Requested  
Patent: ☐ [WO9720545](#)

Application  
Number: FR19950014469 19951201

Priority  
Number(s): FR19950014469 19951201

IPC  
Classification: A61K7/13

EC  
Classification: [A61K8/49C4](#), [A61K8/49F](#), [A61K8/49F1](#), [A61Q5/06D](#)

Equivalents: AU1033597, BR9607717, CA2210328, CN1130191B, CN1173126, ☐ [CZ293354](#),  
CZ9702600, DE69623445D, DE69623445T, DK810851T, ☐ [EA574](#), ☐ [EP0810851](#)  
(WO9720545), [B1](#), ES2183019T, ☐ [HU221087](#), HU9801719, JP10502946T,  
JP2974418B2, KR242359, NO310907B, NO973498, PL187498B, PL321265, ZA9609946

---

**Abstract**

---

The invention relates to an enlightning dyeing composition for ke0atinic fibres, particularly for human keratinic fibres such as hair, of the type comprising, in an appropriate medium for the dye, at least one direct colorant to be extemporaneously mixed at a basic pH with an oxidizing agent, and characterized in that it has a basic pH and contains as a direct dyeing agent, at least one dyeing agent which comprises an optionally delocalisable quaternarized nitrogen atom, and a -X=N- bond wherein X is a nitrogen atom or a -CH- radical. It also relates to the use of said composition and the multicompartement dyeing devices for the dyeing of keratinic fibres, particularly hair.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 97/20545</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 12 juin 1997 (12.06.97)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR96/01857 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 22 novembre 1996 (22.11.96) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 95/14469 1er décembre 1995 (01.12.95) FR <b>(71) Déposant:</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeur:</b> SAMAIN, Henri; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR). <b>(74) Mandataire:</b> TETAZ, Franck; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> ENLIGHTNING DYEING COMPOSITION FOR KERATINIC FIBRES COMPRISING A DIRECT SPECIFIC DYE <b>(54) Titre:</b> COMPOSITION DE TEINTURE ECLAIRCISSANTE POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT DIRECT SPECIFIQUE  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to an enlightning dyeing composition for ke0atinic fibres, particularly for human keratinic fibres such as hair, of the type comprising, in an appropriate medium for the dye, at least one direct colorant to be extemporaneously mixed at a basic pH with an oxidizing agent, and characterized in that it has a basic pH and contains as a direct dyeing agent, at least one dyeing agent which comprises an optionally delocalisable quarternarized nitrogen atom, and a -X=N- bond wherein X is a nitrogen atom or a -CH- radical. It also relates to the use of said composition and the multicompartment dyeing devices for the dyeing of keratinic fibres, particularly hair.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne une composition de teinture éclaircissante pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, du type comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct à mélanger extemporanément à pH basique avec un agent oxydant, et caractérisée par le fait qu'elle présente un pH basique et qu'elle contient, à titre de colorant direct, au moins un colorant comportant un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable, et une liaison -X=N- dans laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical -CH-. Elle concerne également l'utilisation de ladite composition et les dispositifs de teinture à plusieurs compartiments, pour la teinture des fibres kératiniques, notamment les cheveux.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NI.	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**COMPOSITION DE TEINTURE ECLAIRCISANTE POUR FIBRES  
KERATINIQUES COMPRENANT UN COLORANT DIRECT SPECIFIQUE.**

La présente invention concerne une composition de teinture éclaircissante des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines, comprenant au moins un colorant direct choisi dans le groupe formé par les colorants comportant un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et une liaison  $-X=N-$ , dans laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ .

Elle concerne également l'utilisation d'une telle composition dans l'application sus-mentionnée.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des colorants directs suivant un procédé dit de « coloration directe ». Ce procédé consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des molécules colorantes ayant une affinité pour lesdites fibres, à les laisser pauser, puis à rincer les fibres. Il permet d'obtenir un nuancage de la couleur des fibres kératiniques. Il est également connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, (ortho- ou para-phénylènediamines, ortho- ou para-aminophénols, généralement appelés « bases d'oxydation »), et des coupleurs (métaphénylènediamines, méta-aminophénols et métadiphénols, encore appelés modificateurs de coloration, permettant de modifier et d'enrichir en reflets les colorations « de fond » obtenues par les produits de condensation des bases d'oxydation), suivant un procédé dit de « coloration d'oxydation ».

Le procédé de coloration d'oxydation est le plus souvent éclaircissant, c'est-à-dire qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, à pH basique, un mélange de bases et de coupleurs et d'eau oxygénée, à laisser pauser, puis à rincer les cheveux. Il permet d'obtenir, en particulier dans le cas de la teinture capillaire, un éclaircissement de la mélanine et une teinture des cheveux.

L'éclaircissement de la mélanine a pour effet avantageux d'engendrer une couleur unie dans le cas des cheveux gris, et dans le cas de cheveux naturellement pigmentés, de faire ressortir la couleur, c'est-à-dire de la rendre plus visible.

Pour obtenir cet éclaircissement, on emploie un agent oxydant et notamment de l'eau oxygénée et un agent alcalinisant. C'est en fonction des concentrations en eau oxygénée et en agent alcalinisant, et en fonction également de la nature de l'agent alcalinisant, qu'il est possible de provoquer un éclaircissement de la  
5 mélanine allant de  $\frac{1}{4}$  de ton à plus de 2 tons. Dans le cas de faibles éclaircissements, on obtient l'éclaircissement recherché au cours de superpositions.

En teinture capillaire dite d'oxydation, l'utilisation des bases d'oxydation entraîne  
10 parfois des problèmes de sensibilisation du cuir chevelu. Dans ce cas, si on veut néanmoins teindre les cheveux, on ne peut alors que recourir à la coloration directe, mais avec ses inconvénients, et notamment celui de ne plus retrouver les effets tinctoriaux de la coloration d'oxydation, puisque la coloration directe classique est par elle-même non éclaircissante.

15

Par le passé, on a déjà tenté d'obtenir des colorations éclaircissantes, en remplaçant les bases d'oxydation et les coupleurs par des colorants directs. Cependant tous les résultats obtenus ont été décevants.

C'est ainsi qu'on a proposé de teindre les cheveux avec des compositions de  
20 teinture à base de colorants directs nitrés et/ou de colorants dispersés azoïques et d'eau oxygénée ammoniacale (voir à cet effet les brevets FR-1 584 965 et JP-062 711 435), en appliquant sur les cheveux un mélange desdits colorants et dudit oxydant, réalisé juste avant l'emploi. Mais les colorations obtenues se sont révélées insuffisamment tenaces et disparaissent aux shampooings en laissant  
25 apparaître l'éclaircissement de la fibre capillaire. Une telle coloration devient inesthétique en évoluant au cours du temps.

On a également proposé de teindre les cheveux avec des compositions à base de colorants directs cationiques de type oxazine et d'eau oxygénée ammoniacale (voir à cet effet les brevets JP-53 95693 et JP-55 022638), en appliquant sur les  
30 cheveux, dans une première étape, de l'eau oxygénée ammoniacale, puis dans une seconde étape, une composition à base du colorant direct oxazinique. Cette coloration n'est pas satisfaisante, en raison du fait qu'elle nécessite un procédé

rendu trop lent par les temps de pause des deux étapes successives. Si par ailleurs on applique sur les cheveux un mélange extemporané du colorant direct oxazinique avec de l'eau oxygénée ammoniacale, on ne colore pas, ou du moins, on obtient une coloration de la fibre capillaire qui est presque inexistante.

5

D'autre part, la demanderesse a réalisé des essais pour teindre les cheveux avec des compositions de teinture à base de colorants anioniques sulfoniques (réputés par eux-mêmes pour leur excellente ténacité), et d'eau oxygénée ammoniacale, en appliquant sur les cheveux un mélange desdits colorants et dudit oxydant, 10 réalisé juste avant l'emploi. Cependant, dans ce cas, elle n'a observé aucune coloration de la fibre capillaire.

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des teintures 15 éclaircissantes avec des colorants directs spécifiques et convenablement sélectionnés, qui sont tenaces, homogènes, et ne virent pas aux lavages, en mettant en oeuvre un mélange extemporané, à pH basique, d'un oxydant et d'au moins un colorant direct qui est choisi parmi ceux comportant à la fois un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et une liaison  $-X=N-$  dans 20 laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ .

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture 25 éclaircissante pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, du type comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct à mélanger extemporanément à pH basique à une composition oxydante, et qui est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle présente un pH basique et qu'elle contient, à titre de colorant direct, 30 au moins un colorant comportant un atome d'azote quaternisé, éventuellement délocalisable, et une liaison  $-X=N-$  dans laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ .

Les nouvelles teintures obtenues dans le cadre de la présente invention permettent d'aboutir à des colorations homogènes et tenaces, qui demeurent esthétiques au cours du temps, car elles ne virent, ni dans le temps, ni aux lavages. Elles sont de plus réalisées très rapidement, et ceci notamment en cinq  
5 minutes de pause du mélange colorant/oxydant. En outre, elles communiquent un aspect spécialement brillant et un toucher naturel sans surcharge, en particulier aux fibres capillaires.

Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de teinture des  
10 fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, consistant à appliquer sur ces fibres au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct comportant un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable, et une  
liaison  $-X=N-$ , dans laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical  
15  $-CH-$ , l'éclaircissement étant assuré, à pH basique, à l'aide d'un agent oxydant qui est mélangé juste au moment de l'emploi à la composition (A), ou qui est présent dans une composition (B) appliquée simultanément.

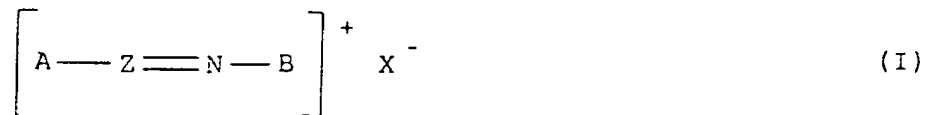
L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou «kits» à  
20 plusieurs compartiments, dont le premier compartiment contient au moins un colorant direct comportant un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et une liaison  $-X=N-$ , dans laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ , ainsi qu'un agent alcalinisant, et le deuxième compartiment, un agent oxydant. Une autre alternative de «kit» se compose d'un  
25 premier compartiment comprenant au moins un colorant tel que sus-mentionné, un deuxième compartiment comprenant un agent alcalinisant et un troisième compartiment comprenant un agent oxydant.

L'invention concerne également «une composition prête à l'emploi», caractérisée  
30 par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct comportant un atome d'azote quaternisé, éventuellement délocalisable, et une liaison  $-X=N-$ , dans laquelle X désigne un atome d'azote

ou un radical  $-CH-$ , un agent oxydant, et en outre un agent alcalinisant en quantité suffisante pour ajuster le pH final à une valeur supérieure à 7, et de préférence comprise entre les valeurs allant de 8,5 à 11.

- 5 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

- Les colorants directs comportant un atome d'azote quaternisé éventuellement  
10 délocalisable et une liaison  $-X=N-$ , dans laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ , qui peuvent être utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi les composés de formule (I) suivante :



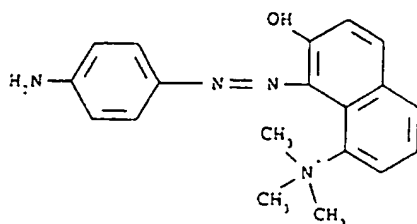
- dans laquelle, Z désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ , A et B  
15 désignent des groupements aromatiques benzéniques ou hétérocycliques éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs radicaux tels que  $NR_1R_2$ , ou  $OR_1$ , dans lesquels  $R_1$  et  $R_2$ , simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , ou un radical phényle,  
20  $X^-$  désigne un anion de préférence chlorure ou méthyl sulfate, la charge cationique pouvant faire partie intégrante du cycle aromatique ou être portée par l'un de ses substituants.

- Ces colorants sont bien connus de l'art antérieur et décrits dans les demandes de  
25 brevets WO-95 / 01772 et WO-95 / 15144.

- Parmi les composés de formule (I) utilisables dans le cadre de la présente invention, et dont la charge cationique est portée par un substituant, on préfère  
30 mettre en oeuvre les composés de formules suivantes :

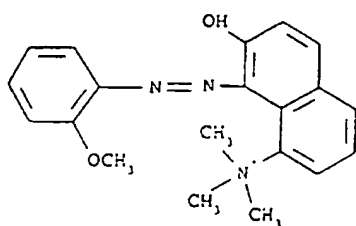


6



Cl - (1)

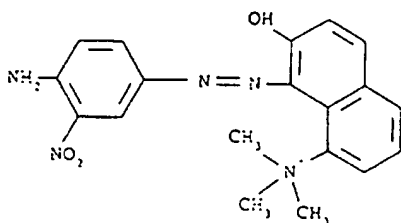
i.e. le 4-amino-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène, chlorure



Cl - (2)

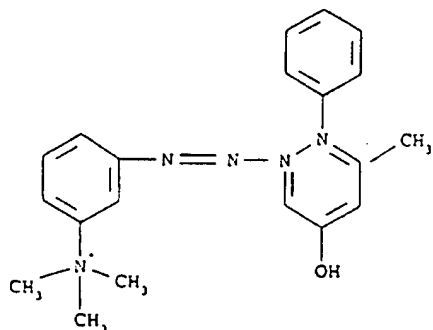
5

i.e. le 2-méthoxy-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène, chlorure



Cl - (3)

10 i.e. le 4-amino-3-nitro-phényl-azo-2-hydroxy-8-triméthylammonio-naphtalène, chlorure



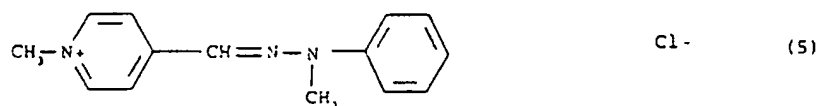
Cl - (4)

i.e. le 3-triméthylammonio-phényl-azo-N-phényl-3-méthyl-5-hydroxy-pyridazine, chlorure.

15

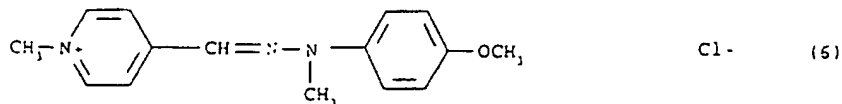
Selon la présente invention, on préfère utiliser plus particulièrement encore, les composés de formule (I) dont la charge cationique fait partie intégrante du cycle aromatique. Parmi lesdits composés, on peut citer par exemple à titre non limitatif, les composés de formules suivantes :

5



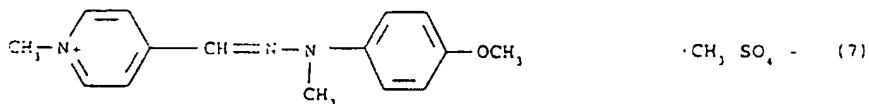
i.e. le (1-méthyl-1-phényl)-2(1-méthine-4N-méthylpyridinium)-hydrazine, chlorure

10



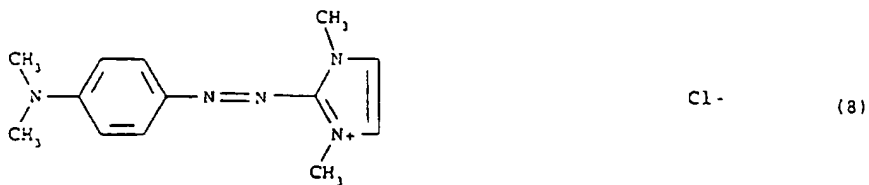
i.e. le (1-méthyl-1-paraméthoxyphényl)-2(1-méthine-4N-méthylpyridinium)-hydrazine, chlorure

15



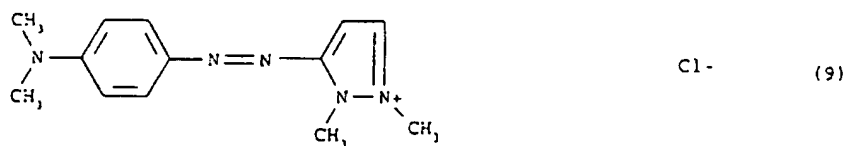
i.e. le (1-méthyl-1-paraméthoxyphényl)-2(1-méthine-4N-méthylpyridinium)-hydrazine, méthylsulfate

20



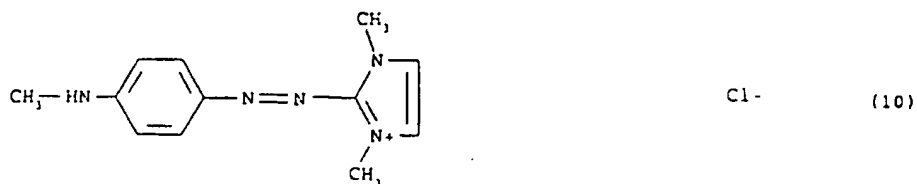
i.e. le 4-diméthylamino-phényl-azo-2N-méthyl-5N-méthyl-imidazolium, chlorure

8

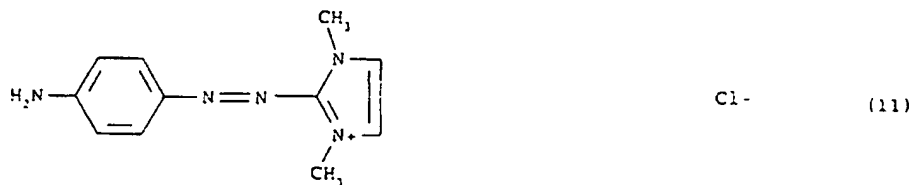


i.e. le 4-diméthylamino-phényl-azo-2N-méthyl-3N-méthyl-imidazolium, chlorure

5

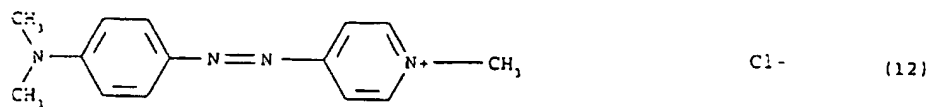


i.e. le 4-méthylamino-phényl-azo-2N-méthyl-5N-méthyl-imidazolium, chlorure

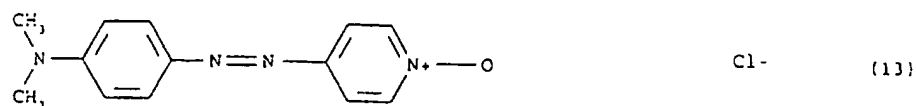


10

i.e. le 4-amino-phényl-azo-2N-méthyl-5N-méthyl-imidazolium, chlorure



15 i.e. le 4-diméthylamino-phényl-azo-4N-méthyl-pyridinium, chlorure



i.e. le 4-diméthylamino-phényl-azo-4N-oxyde-pyridinium, chlorure.

20

La concentration en colorant direct de formule (I) peut varier entre 0,001 et 5% en poids environ par rapport au poids total de la composition de teinture avant son mélange avec l'oxydant, et de préférence entre environ 0,05 et 2%.

- 5 L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.
- 10 Le pH de la composition (A), qui renferme au moins un colorant direct de formule (I) ainsi que celui de la composition (B) renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus sont tels, qu'après mélange de la composition (A) avec la composition (B), le pH de la composition appliquée sur les fibres kératiniques humaines est supérieur à 7, et varie de préférence entre 8,5 et 11. Il est ajusté à la valeur
- 15 choisie à l'aide d'agents alcalinisants ou éventuellement acidifiants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Comme agents alcalinisants, on peut citer l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono- di- et tri- éthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, et les composés de formule

20 (II) :



- dans laquelle, R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>3</sub> R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome
- 25 d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement des acides minéraux ou organiques comme par exemple les acides chlorhydrique, tartrique, citrique et phosphorique.

- La composition oxydante (B) est de préférence constituée par une solution d'eau
- 30 oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 5 à 40 volumes.

L'agent alcalinisant est de préférence choisi parmi les alcanolamines quand un éclaircissement modéré est recherché, et il est plus particulièrement représenté par l'ammoniaque lorsqu'un éclaircissement plus important est souhaité.

- 5 Le milieu approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et plus particulièrement un mélange eau-solvant(s), le(s) solvant(s) étant choisi(s) parmi les solvants organiques tels que le 2-butoxy éthanol ou l'éthanol.
- 10 Selon un mode de réalisation préféré du procédé de teinture de l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition de teinture (A) décrite ci-dessus contenant un agent alcalinisant et plus particulièrement une solution aqueuse d'ammoniaque ou d'alcanolamine décrite ci-avant, avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour provoquer un éclaircissement de la mélanine. Le
- 15 mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques humaines et on laisse pauser pendant 1 à 45 minutes, de préférence 4 à 20 minutes, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 20 Les compositions de teinture selon l'invention contiennent également, dans leur forme de réalisation préférée, des agents tensioactifs bien connus de la technique, dans des proportions comprises entre environ 0,5 et 55 % en poids, et de préférence entre 2 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, des solvants organiques, dans des proportions comprises entre
- 25 environ 1 et 40 % en poids, et en particulier entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, ou tout autre adjuvant cosmétiquement acceptable et connu de la technique antérieure en teinture d'oxydation capillaire.
- La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes
- 30 diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment

des cheveux humains. En particulier, elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

5

EXEMPLE 1 :

On a introduit 0,5% en poids de chacun des sept colorants directs suivants dans 10% en poids d'une solution d'ammoniaque à 20%, puis additionné 100% en poids d'eau oxygénée titrant 20 volumes.

- 10 On a ensuite appliqué chacune des sept compositions ci-avant obtenues sur des mèches de cheveux européens non permanentés et blancs à 90%, et on a laissé pauser les compositions pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante, puis séchage des mèches, on a noté la coloration obtenue suivant une échelle de 0 à 3, comme suit :

- 15 Note 0 = pas de coloration

Note 1 = coloration légèrement perceptible mais inacceptable

Note 2 = coloration nettement perceptible mais à la limite de l'acceptable

Note 3 = bonne coloration.

- 20 Les résultats obtenus ont été les suivants :

Colorants hors invention :

- colorant anionique sulfonique :

Acid Black 1 (C.I. 20470) → note = 0

- 25 - colorant benzénique nitré :

N1, N4, N4-tris-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-1,4-diamino-2-nitrobenzène

→ note = 1

- colorant cationique de type oxazine :

Basic Blue 3 → note = 0

- 30 - colorant cationique sans fonction -N=N-, ou -CH=N- :

1-(N-méthylmorpholinium-propylamino)-4-hydroxyanthra-quinone (méthyl sulfate) → note = 0

colorants selon l'invention (les n° correspondent aux produits de la description) :

- colorant (8) avec une fonction  $-N=N-$  → note = 3.

- colorant (6) avec une fonction  $-CH=N-$  → note = 3

- 5 Par conséquent, parmi les sept colorants directs étudiés, seuls les colorants selon l'invention permettent d'obtenir de bonnes colorations éclaircissantes.

EXEMPLE 2 :

- 10 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :

Colorant direct de formule (I) selon l'invention \*.....x g

Solution aqueuse d'ammoniaque à 20%.....10 g

Eau déminéralisée..... qsp..... 100 g

- 15 \* voir Tableau (I) page suivante, les n° correspondant aux produits de la description.

- Dans une première expérience (teinture éclaircissante selon l'invention), on a teint des mèches de cheveux européens, et naturels, de couleur châtain, avec un
- 20 mélange réalisé extemporanément de la composition décrite ci-avant avec son poids en eau oxygénée titrant 20 volumes. Après 5 minutes de pause, on a rincé les mèches à l'eau courante, puis on les a séchées.

- Dans une seconde expérience (teinture directe classique comparative), on a par
- 25 ailleurs teint d'autres mèches de cheveux (même qualité que précédemment) avec une composition telle que décrite ci-avant à la différence près qu'elle ne contient pas d'eau oxygénée. Après le même temps de pause que pour la teinture précédente, on a rincé les mèches, puis on les a séchées.

On a ainsi comparé les teintures éclaircissantes selon l'invention aux teintures directes classiques correspondantes, et ceci avec les colorants directs de formule (I) selon l'invention (8), (10), et (10)+(7).

- 5 Les nuances comparées ont été mesurées en valeurs L,a,b (système de notation de la couleur dans lequel L désigne l'intensité, a désigne la nuance, et b désigne la pureté) sur un colorimètre MINOLTA CM2002.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

10

TABLEAU (I)

L, a, b		L	a	b	Remarques
Teinture avec colorant n°					
(8) : 2g	invention	22,44	6,30	1,52	a augmente → nuance plus rouge
	comparatif	22,31	3,88	0,68	
(10) : 0,4g + (7) : 1,8g	invention	23,74	5,35	3,96	a et b augmentent → nuance plus orange
	comparatif	22,63	2,39	1,90	
(10) : 2g	invention	22,60	6,67	2,53	a augmente → nuance plus rouge
	comparatif	22,21	3,83	1,33	
témoin (sans colorant)		22,62	1,84	2,06	

- Ces résultats démontrent que la teinture éclaircissante au moyen des colorants directs selon l'invention (avec eau oxygénée) est plus performante en terme d'effet visuel (engendre des colorations plus visibles) que la teinture directe classique avec ces mêmes colorants (sans eau oxygénée).
- 15

Ces teintures éclaircissantes donnent des colorations par ailleurs homogènes et tenaces, qui sont brillantes et demeurent esthétiques au cours du temps. Les cheveux offrent en outre un aspect naturel et sans surcharge.



## REVENDICATIONS

1. Composition de teinture éclaircissante pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, du type comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct à mélanger extemporanément à pH basique avec une composition oxydante, et qui est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle présente un pH basique et qu'elle contient, à titre de colorant direct, au moins un colorant comportant un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et une liaison  $-X=N-$ , dans laquelle X désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ .

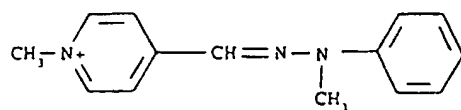
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le colorant direct est un composé de formule (I) suivante :



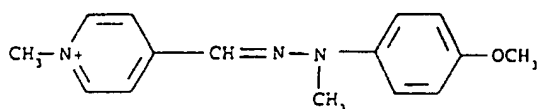
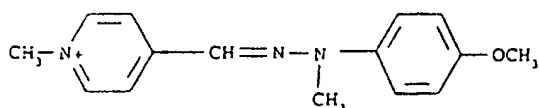
15 dans laquelle, Z désigne un atome d'azote ou un radical  $-CH-$ , A et B désignent des groupements aromatiques benzéniques ou hétérocycliques éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs radicaux tels que  $NR_1R_2$ , ou  $OR_1$ , dans lesquels  $R_1$  et  $R_2$ , simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , ou un radical phényle,  $X^-$  désigne un anion de préférence chlorure ou méthyl sulfate, la charge cationique pouvant faire partie intégrante du cycle aromatique ou être portée par l'un de ses substituants.

25 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que ledit colorant est choisi parmi les composés de formule (I) dans lesquels la charge cationique fait partie intégrante du cycle aromatique A ou B.

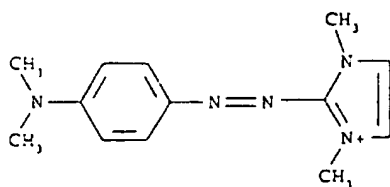
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que ledit colorant est choisi parmi les composés suivants :

Cl<sup>-</sup> (5)

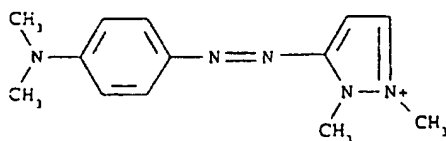
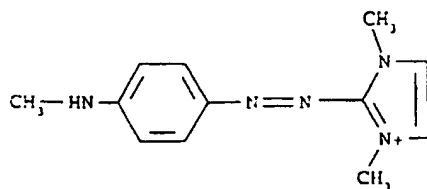
5

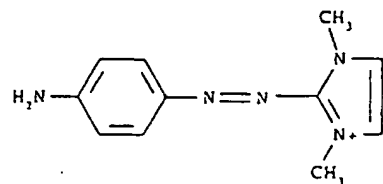
Cl<sup>-</sup> (6)CH<sub>3</sub> SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (7)

10

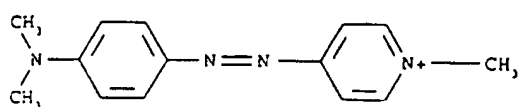
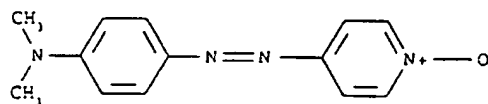
Cl<sup>-</sup> (8)

15

Cl<sup>-</sup> (9)Cl<sup>-</sup> (10)

Cl<sup>-</sup> (11)

5

Cl<sup>-</sup> (12)Cl<sup>-</sup> (13)

10

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou lesdits colorants directs sont présents dans une concentration allant de 0,001 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition avant leur mélange avec la composition oxydante.

15

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou lesdits colorants directs sont présents dans une concentration allant de 0,05 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition avant leur mélange avec la composition oxydante.

20

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le pH basique est obtenu au moyen d'un agent alcalinisant choisi parmi l'ammoniaque ou une alcanolamine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition oxydante est constituée par de l'eau oxygénée.
- 5 9. Composition de teinture éclaircissante pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, prête à l'emploi, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct comportant un atome d'azote quaternisé éventuellement délocalisable et une liaison  $-X=N-$ , dans laquelle X désigne un
- 10 atome d'azote ou un radical  $-CH-$ , en particulier un colorant direct tel que défini à l'une quelconque des revendications 2 à 4, un agent oxydant, et en outre un agent alcalinisant en quantité suffisante pour ajuster le pH final à une valeur supérieure à 7.
- 15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'agent alcalinisant est présent en une quantité suffisante pour ajuster le pH final entre les valeurs allant de 8,5 à 11.
11. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres
- 20 kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7, en provoquant un éclaircissement desdites fibres en milieu basique, à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à ladite composition de teinture ou qui est présent dans une
- 25 composition (B) appliquée simultanément.
12. Dispositifs à plusieurs compartiments ou «kits» pour la teinture éclaircissante des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisés par le fait qu'ils comportent au moins deux compartiments, dont l'un
- 30 d'eux renferme une composition (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 7, et un autre une composition (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

13. Utilisation d'une composition de teinture éclaircissante telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10, ou d'un dispositif de teinture ou «kit» à plusieurs compartiments tel que défini à la revendication 12, pour la teinture
- 5 des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 15144 A (CIBA-GEIGY AG) 8 June 1995 see page 16; figure 31 see page 18 - page 24; claims	1-13
A	GB 1 174 816 A (L'ORÉAL) 17 December 1969 cited in the application see the whole document & FR 1 584 965 A (L'ORÉAL)	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 50 (C-7) [532] & JP 55 022638 A (HARUO YAMAGUCHI) cited in the application see abstract	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 1997

Date of mailing of the international search report

12.03.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01857

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9515144 A	08-06-95	AU 671394 B	22-08-96
		AU 8144794 A	19-06-95
		BR 9405984 A	06-02-96
		CA 2153332 A	08-06-95
		CN 1117265 A	21-02-96
		EP 0681464 A	15-11-95
		JP 8507545 T	13-08-96
		ZA 9409469 A	30-05-95
-----			
GB 1174816 A	17-12-69	LU 51804 A	25-03-68
		CH 468188 A	
		DE 1617709 A	14-10-71
		FR 1584965 A	09-01-70
		LU 50461 A	16-08-67
		NL 6702299 A	16-08-67
		US 3578387 A	11-05-71
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den . e Internationale No  
PCT/FR 96/01857

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 15144 A (CIBA-GEIGY AG) 8 Juin 1995 voir page 16; figure 31 voir page 18 - page 24; revendications	1-13
A	GB 1 174 816 A (L'ORÉAL) 17 Décembre 1969 cité dans la demande voir le document en entier & FR 1 584 965 A (L'ORÉAL)	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 50 (C-7) [532] & JP 55 022638 A (HARUO YAMAGUCHI) cité dans la demande voir abrégé	1-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 Mars 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12.03.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. e Internationale No

PCT/FR 96/01857

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9515144 A	08-06-95	AU 671394 B	22-08-96
		AU 8144794 A	19-06-95
		BR 9405984 A	06-02-96
		CA 2153332 A	08-06-95
		CN 1117265 A	21-02-96
		EP 0681464 A	15-11-95
		JP 8507545 T	13-08-96
		ZA 9409469 A	30-05-95
-----			
GB 1174816 A	17-12-69	LU 51804 A	25-03-68
		CH 468188 A	
		DE 1617709 A	14-10-71
		FR 1584965 A	09-01-70
		LU 50461 A	16-08-67
		NL 6702299 A	16-08-67
		US 3578387 A	11-05-71
-----			